

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

*P04CG-020EP*

PUBLICATION NUMBER : 08217485

PUBLICATION DATE : 27-08-96

APPLICATION DATE : 20-02-95

APPLICATION NUMBER : 07030346

APPLICANT : NIPPON SHEET GLASS CO LTD;

INVENTOR : NAGASHIMA YASUKIMI;

INT.CL. : C03C 4/08 C03C 3/064 C03C 3/078 C03C 3/087 C03C 3/089 C03C 3/091

TITLE : ULTRAVIOLET ABSORBING GLASS

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain ultraviolet absorbing glass having green-based color tone, capable of melting without reducing a batch-charging amount under operation conditions of oven similar to the case of ordinary color plate glass.

CONSTITUTION: This glass is constituted of a base glass composition comprising 65-80wt.% SiO<sub>2</sub>, 0-5wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-5wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10wt.% MgO, 5-15wt.% CaO, 10-18wt.% Na<sub>2</sub>O, 0-5wt.% K<sub>2</sub>O, 5-15wt.% MgO+CaO and 10-20wt.% Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O, and 0.2-0.7wt.% (in terms of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) total iron oxide having 0.20-0.29 ratio of FeO/total iron oxide, 0.1-2.0wt.% TiO<sub>2</sub>, 0.1-1.5wt.% CeO<sub>2</sub> and 0.0002-0.01wt.% CoO as coloring components.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-217485

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	4/08		C 0 3 C	4/08
	3/064			3/064
	3/078			3/078
	3/087			3/087
	3/089			3/089
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-30346

(22)出願日 平成7年(1995)2月20日

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 内野 隆司

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 長崎 康仁

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】 紫外線吸収ガラス

## (57)【要約】

【目的】 通常の色板ガラスの場合と同様の露の操業条件下で、パッチ投入量を減らすことなく溶融可能な、緑色系の色調を有する紫外線吸収ガラスを提供する。

【構成】 重量％で表示して、65～80％のSiO<sub>2</sub>、0～5％のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～5％のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～10％MgO、5～15％のCaO、10～18％のNa<sub>2</sub>O、0～5％のK<sub>2</sub>O、5～15％のMgO+CaO、及び10～20％のNa<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oからなる基礎ガラス組成と、着色成分として0.2～0.7％で、且つFeO/全酸化鉄の比が0.20～0.29のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した全酸化鉄、0.1～2.0％のTiO<sub>2</sub>、0.1～1.5％のCeO<sub>2</sub>、及び0.002～0.01％のCoOからなる紫外線吸収ガラスである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で表示して、65～80%のSiO<sub>2</sub>、0～5%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～5%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0～10%のMgO、5～15%のCaO、10～18%のNa<sub>2</sub>O、0～5%のK<sub>2</sub>O、5～15%のMgO+CaO、及び10～20%のNa<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oからなる基礎ガラス組成と、着色成分として、0.2～0.7%で、且つFeO/全酸化鉄の比が0.20～0.79のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した全酸化鉄、0.1～2.0%のTiO<sub>2</sub>、0.1～1.5%のCeO<sub>2</sub>、及び0.0002～0.01%のCoOからなることを特徴とする紫外線吸収ガラス。

【請求項2】 前記着色成分として、0.3～0.6%で、且つFeO/全酸化鉄の比が0.22～0.28のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した全酸化鉄、0.4～1.5%のTiO<sub>2</sub>、0.1～1.0%のCeO<sub>2</sub>、及び0.0002～0.008%のCoOからなる請求項1記載の紫外線吸収ガラス。

【請求項3】 4mm厚みに換算したガラスのA光源を用いて測定した可視光透過率が68%以上である請求項1または2記載の紫外線吸収ガラス。

【請求項4】 4mm厚みに換算したガラスのC光源を用いて測定した主波長が490～540nmである請求項1または2記載の紫外線吸収ガラス。

【請求項5】 4mm厚みに換算したガラスの紫外線透過率が38%未満である請求項1または2記載の紫外線吸収ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線吸収ガラスに関する。更に詳しくは、紫外線吸収能に優れた緑色系の色調を有する紫外線吸収ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、車両用ガラスとして緑色系の色調を有するガラスが好まれている。一般に、緑色ガラスは主な着色成分として酸化鉄を含み、全酸化鉄をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した濃度（以下、T-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と表示する）を約0.5重量%以上とし、且つT-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するFeOの重量比を約0.24以上にすれば得られることが知られている。

【0003】 また、近年の自動車の内装の高級化に伴う内装材の劣化防止の観点から、自動車用窓ガラスとして紫外線吸収能を付与した緑色系の色調を有するガラスが提案されている。

【0004】 例えば、特開平3-187946号に開示された緑色系の色調を有する紫外線吸収ガラスは、「母組成として重量百分率で表示して65～75%のSiO<sub>2</sub>、0～3%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1～5%のMgO、5～15%のCaO、10～15%のNa<sub>2</sub>O、及び0～4%のK<sub>2</sub>Oを含むガラス中に、着色成分として0.51～

0.96%で、且つFeO/T-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が0.23～0.29のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した全酸化鉄、0.2～1.4%のCeO<sub>2</sub>、及び0～0.85のTiO<sub>2</sub>を含有させている。

【0005】 また、特開平6-56466号に開示された緑色系の色調を有する紫外線吸収ガラスは、ソーダ石灰-シリカ系の母ガラス組成に、着色成分として0.53～0.79%で、且つFeO/T-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が0.30～0.40のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した全酸化鉄、0.5～0.8%のCeO<sub>2</sub>、及び0.2～0.4のTiO<sub>2</sub>を含有させている。

【0006】 さらに、特開平6-191881号に開示された緑色系の色調を有する紫外線吸収ガラスは、ソーダ石灰-シリカ系の母ガラス組成に、着色成分として0.6%を越え、且つFeO/T-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が0.35未満のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した全酸化鉄、及び2.0%未満のTiO<sub>2</sub>を含有させている。

【0007】 また、上記の各従来技術には、赤外線（熱線）吸収能の高いFeO濃度の絶対量も多いため、赤外線吸収ガラスとして有用であることが開示されている。

【0008】 また、紫外線吸収剤としてCeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>を添加した場合には、ガラスに緑色系の色調を持たせるために全鉄量を多くするか、またはFeO/T-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を比較的大きくして可視域の長波長側に吸収能を有するFeO濃度の絶対量を上昇させなければならないことが開示されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、高濃度のFeOを含むガラスパッチを熔融する場合は、その熱線吸収能のために重油の燃焼による燃焼熱の大部分がガラス素地表面付近で吸収されてしまう。その結果、ガラス溶解槽数部の温度（数値）が低下する。このような条件下で欠点の少ないガラスを得るには、パッチ投入量を減らすか、または電気ブラスターを熔融時に使用しなければならぬ等、ガラス製造上の問題点が生じる。また、高温のガラス素地表面からの輻射熱により、溶解槽の天井温度（追温）が上昇し、窯の寿命を縮める原因になる。

【0010】 本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みながらなされたものであって、通常の色板ガラスの場合と同様の窯の操業条件下で、パッチ投入量を減らすことなく熔融することのできる、緑色系の色調を有する紫外線吸収ガラスを提供することを目的とする。更に詳しくは、紫外線吸収剤である酸化チタン、酸化セリウムと可視域に主たる吸収能を有する酸化コバルトを組み合わせることにより、全鉄量とFeO/T-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を比較的低く抑えても所期の緑色系の色調を呈する紫外線吸収ガラスを提供することを目的とするものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は重量

3

%で表示して、65～80%の $\text{SiO}_2$ 、0～5%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0～5%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0～10%の $\text{MgO}$ 、5～15%の $\text{CaO}$ 、10～18%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、0～5%の $\text{K}_2\text{O}$ 、5～15%の $\text{MgO}+\text{CaO}$ 、及び10～20%の $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ からなる基礎ガラス組成と、着色成分として、0.2～0.7%で、且つ $\text{FeO}$ /全酸化鉄の比が0.20～0.30の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算した全酸化鉄、0.1～2.0%の $\text{TiO}_2$ 、0～1.5%の $\text{CeO}_2$ 、及び0.002～0.01%の $\text{CoO}$ からなり、より好ましくは前記着色成分として、0.3～0.6%で、且つ $\text{FeO}$ /全酸化鉄の比が0.22～0.28の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算した全酸化鉄、0.4～1.5%の $\text{TiO}_2$ 、0.1～1.0%の $\text{CeO}_2$ 、及び0.002～0.008%の $\text{CoO}$ からなることを特徴とする紫外線吸収ガラスである。

【0012】本発明の紫外線吸収ガラスは、4mm厚みに換算したガラスのA光源を用いて測定した可視光透過率が68%以上、C光源を用いて測定した主波長が495～540nm、全太陽光エネルギー透過率が60%未満、紫外線透過率が38%未満の光学特性を有することが好ましい。

【0013】以下に、本発明の紫外線吸収ガラスの組成限定理由について説明する。但し、以下の組成は重量%で表示したものである。

【0014】 $\text{SiO}_2$ はガラスの骨格を形成する主成分である。 $\text{SiO}_2$ が65%未満ではガラスの耐久性が低下し、80%を超えるとガラスの溶解が困難になる。

【0015】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ はガラスの耐久性を向上させる成分であるが、5%を超えるとガラスの溶解が困難になる。好ましくは0.1～2%の範囲である。

【0016】 $\text{B}_2\text{O}_3$ はガラスの耐久性向上のため、及び溶解助剤として使用されるが、ガラスに含有されなくてもよい。 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5%を超えると $\text{B}_2\text{O}_3$ の揮発による成形時の不都合が生じるので、5%を上限とする。

【0017】 $\text{MgO}$ と $\text{CaO}$ はガラスの耐久性を向上させるとともに、成形時の失透温度、粘度を調整するのに用いられる。 $\text{MgO}$ が10%を超えると失透温度が上昇する。 $\text{CaO}$ が5%未満または15%を超えると失透温度が上昇する。 $\text{MgO}$ と $\text{CaO}$ の合計が5%未満ではガラスの耐久性が低下し、15%を超えると失透温度が上昇する。

【0018】 $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ はガラスの溶解促進剤として用いられる。 $\text{Na}_2\text{O}$ が10%未満あるいは $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の合計が10%未満では溶解促進効果が乏しく、 $\text{Na}_2\text{O}$ が18%を超えるか、または $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ の合計が20%を超えるとガラスの耐久性が低下する。 $\text{K}_2\text{O}$ は $\text{Na}_2\text{O}$ に比して原料が高価であるため5%を超えるのは好ましくない。

【0019】ガラス中の酸化数は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{FeO}$ の状態で存在する。全酸化鉄が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.2%

4

未満では紫外線の吸収効果が小さく、所望の紫外線吸収能力が得られない。他方、0.7%を超えると先に述べたようにバッチ投入量を減らさなければならぬ、またそれを防ぐために電気ブラスターを溶融時に使用しなければならぬ等、ガラス製造上の問題点が生じるので好ましくない。

【0020】この様な比較的全鉄分の少ないガラスで所期の緑色系の色調を得て、且つ所望の全太陽光エネルギー吸収能力を得るには、 $\text{FeO}$ / $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ の比の下限を0.20以上、より好ましくは0.22以上とし、上限を0.29以下、より好ましくは0.28以下の範囲にすることが重要である。しかし、この比が0.29を超える、ガラス溶融時に $\text{FeO}$ の絶対量が増えすぎて溶融窯の追温上昇、数温低下を招くので好ましくない。

【0021】 $\text{TiO}_2$ は紫外線吸収成分として用いられる。 $\text{TiO}_2$ が0.1%未満では十分な紫外線吸収効果が得られず、2.0%を超えると可視光線の短波長側の吸収が大きくなりすぎ、ガラスが黄色味を帯びるため、所望の可視光透過率、主波長が得られなくなる。なお、より好ましい範囲は0.4～1.5%である。

【0022】 $\text{CoO}$ は緑色系の色調を得るために必須の成分である。従来、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量の少ないガラスに多量の $\text{TiO}_2$ を添加すると、ガラスの色が使用可能な緑色から使用不可能な黄緑色又は黄色に変化するという欠点があると考えられていた。しかし、本発明では $\text{CoO}$ を添加することにより、 $\text{TiO}_2$ の共存時でも所望の緑色系の色調が得られることを見出した。しかし、 $\text{CoO}$ の濃度が2ppm未満では緑色系の色調を得るのに不十分であり、他方100ppmを超えるとガラスが緑色系の色調から青色系の色調へ変化するばかりでなく、可視光吸収能力が大きくなりすぎ所望の可視光透過率を確保できなくなるので好ましくない。なお、より好ましい範囲は2～80ppmである。

【0023】 $\text{CeO}_2$ は紫外線吸収能力を高める成分である。しかし、 $\text{CeO}_2$ が0.1%未満または1.5%を超えるとガラスが黄色系色調を帯び始めるばかりでなく、ガラス製造時のコストが上昇するので好ましくない。なお、より好ましい範囲は0.1～1.0%である。

【0024】

【作用】本発明に係る紫外線吸収ガラスは緑色系の色調を有しており、高い紫外線吸収能力及び高い可視光透過率を発揮する。

【0025】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例を説明する。

【0026】（実施例）典型的なソーダ石灰シリカガラスバッチ成分に、酸化第二鉄、酸化チタン、酸化セリウム、酸化コバルト及び炭素系還元剤を適宜混合し、この原料を電気炉中で1500℃に加熱、溶融した。4時間溶融した後、ステンレス板上にガラス素地を流し出し、

室温まで徐冷して厚さ約6mmのガラスを得た。次いで、このガラスを厚さが4mmとなるように研磨し、本実施例のサンプルを得た。

【0027】表1に、得られたサンプルの全酸化鉄濃度、 $\text{FeO}/\text{T}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比、 $\text{TiO}_2$ 濃度、 $\text{CeO}_2$ 濃度、 $\text{CoO}$ 濃度、及びその光学特性値を示すとともに、得られたサンプルの各特性値を示す。

\*【0028】表1から明らかなように、本実施例のサンプルはA光源を用いて測定した可視光透過率が68%以上、C光源を用いて測定した主波長が495~540nm、全太陽光エネルギー透過率が60%未満、紫外線透過率が38%未満の光学特性を有するガラスである。

【0029】

【表1】

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算した全鉄(%)	0.43	0.52	0.40	0.52	0.48	0.57	0.15	0.40
$\text{FeO} / \text{全鉄比}$	0.25	0.25	0.25	0.28	0.29	0.28	0.22	0.19
$\text{TiO}_2$ (%)	1.23	0.78	1.20	0.80	1.20	0.81	1.01	1.70
$\text{CeO}_2$ (%)	0.53	0.43	0.50	0.51	0.50	0.40	0.52	1.20
$\text{CoO}(\text{ppm})$	26	19	25	15	20	16	20	20
青色光A透過率(%)	71.18	71.92	72.42	72.21	70.04	70.10	81.32	74.10
全太陽光エネルギー透過率(%)	56.87	54.12	58.93	52.70	51.47	49.04	77.72	62.02
紫外線透過率(%)	32.90	32.77	35.29	32.95	29.41	29.59	60.57	31.00
主波長(nm)	505.83	534.41	502.67	515.73	523.91	515.69	485.51	551.00
耐擦硬度(%)	1.71	1.75	1.74	1.77	1.97	2.03	2.35	2.71

【0030】(比較例)表1に、本発明に対する比較例を示す。比較例1においては、全酸化鉄濃度が本発明で提唱した濃度範囲未満である。その結果、A光源での可視光透過率は本発明の範囲内であるものの、C光源での主波長が本発明の範囲未満であり、全太陽光エネルギー透過率及び紫外線透過率が本発明の範囲を越えている。また比較例2は、 $\text{FeO}/\text{T}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比が本発明で提唱した範囲よりも小さい条件下で溶融された例を示しており、A光源での可視光透過率及び紫外線透過率は本発

明の範囲内であるものの、C光源での主波長及び全太陽光エネルギー透過率が本発明の範囲を越えている。

【0031】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の紫外線吸収ガラスによれば、全酸化鉄濃度、 $\text{FeO}/\text{T}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比と共に比較的小さいため、通常のフロート法の操業条件で溶融が可能である。従って、バッチ投入量を減らすことなく、緑色系の色調を有し、且つ紫外線吸収能及び可視光透過率の高いガラスを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C03C 3/091

C03C 3/091